

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07134090  
PUBLICATION DATE : 23-05-95

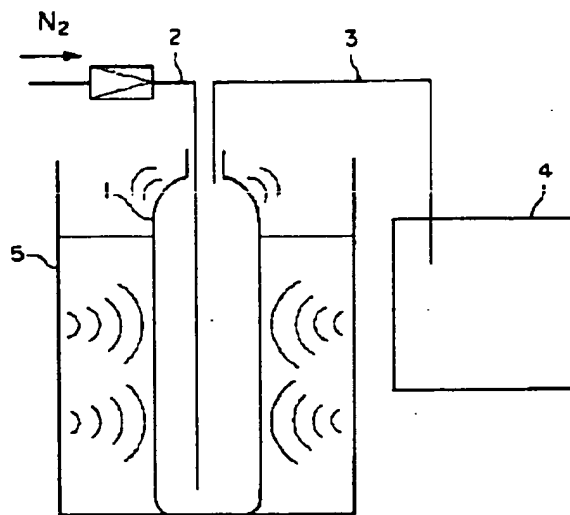
APPLICATION DATE : 11-11-93  
APPLICATION NUMBER : 05282780

APPLICANT : NIPPON SANZO KK;

INVENTOR : KIKUCHI TSUTOMU;

INT.CL. : G01N 15/00 G01N 1/00 G01N 15/02  
G01N 15/14

TITLE : EVALUATION METHOD AND  
TREATING METHOD FOR GAS FILLED  
CONTAINER



ABSTRACT : PURPOSE: To evaluate the degree of cleanness in a container by a method wherein a gas filled container is exposed to ultrasonic waves with a frequency of KHz-MHz as specified value to lead a gas into the container outside and then, at least one of the measurement of the number of microparticles in the gas and a metal analysis is carried out.

CONSTITUTION: Ultrasonic waves are transmitted to a gas filled container 1 from an ultrasonic water tank 5. Particles (microparticles) in the container 1 separate from the internal wall of the container with vibration by the ultrasonic wave and float in the gas inside to reach a measuring means 4 via a exhaust gas line 3 on a flow of an N<sub>2</sub> gas to be supplied into the container 1. Here, the number of the particles are measured directly with a particle counter or trapped with a trapper to be dissolved for metal analysis. According to the evaluation method thus obtained, as compared with the case where the container 1 is exposed to the ultrasonic wave with the frequency of 10 KHz-1MHz to lead the gas 1 in the container outside so that the gas filled in the container 1 is discharged simply, the discharging of the particles in the container 1 can be improved substantially. This makes possible accurate evaluation of the existence of the particles in the container 1 by direct measurement of the number of the particles, metal analysis and the like.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-134090

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 15/00	C			
1/00	1 0 1 X			
15/02	Z			
15/14	A			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-282780  
(22) 出願日 平成5年(1993)11月11日

(71) 出願人 000231235  
日本酸素株式会社  
東京都港区西新橋1丁目16番7号  
(72) 発明者 瀬戸口 徹  
茨城県つくば市大久保10 日本酸素株式会  
社つくば研究所内  
(72) 発明者 長谷川 英晴  
東京都港区西新橋1-16-7 日本酸素株  
式会社社内  
(72) 発明者 高橋 貞司  
栃木県小山市大字横倉新田498 日本酸素  
株式会社小山事業所内  
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

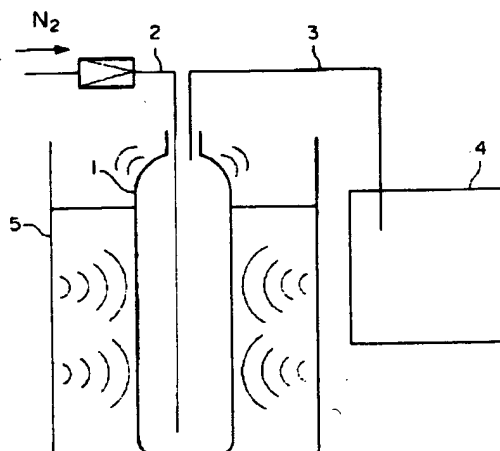
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス充填容器評価方法及びガス充填容器内の処理方法

(57) 【要約】

【目的】 表面状態の悪いものと良いものとの有意差がパーティクルの測定や金属分析の結果で現われるようなガス充填容器評価方法と、ガス充填容器内のパーティクル除去のためのバージ操作を無人で行うことのできる処理方法の提供を目的としている。

【構成】 ガス充填容器1に周波数10kHz～1MHzの超音波を当て、該容器内のガスを容器外部に導出し、該ガス中の微粒子の数と金属分析との少なくとも一方を行い、該容器内の清浄度を評価するガス充填容器評価方法と、同じくガス充填容器に周波数10kHz～1MHzの超音波を当てつつ、該容器中の微粒子をガスとともに容器外部に排出するガス充填容器内の処理方法である



【請求項1】 ガス充填容器に周波数10kHz～1MHzの超音波を当て、該容器内のガスを容器外部に導出し、該ガス中の微粒子の数と金属分析との少なくとも一方を行って該容器内の清浄度を評価することを特徴とするガス充填容器評価方法。

【請求項2】 ガス充填容器に周波数10kHz～1MHzの超音波を当てつつ、該容器中の微粒子をガスとともに容器外部に排出することを特徴とするガス充填容器内の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はガス充填容器評価方法及びガス充填容器内の処理方法に関し、ガス充填容器内壁に付着し又は浮遊して存在している金属などの微粒子（パーティクル）の存在度合を正確に判断するためのガス充填容器評価方法及びガス充填容器内のパーティクルを効率良く人手をかけずにパージして清浄に処理するための処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造プロセスや分析装置の目盛校正用標準ガスあるいは高純度ガスの製造プロセスにおいては、極めて厳重な不純物排除対策を講じる必要があることから、半導体製造用の原料ガスや標準ガスあるいは高純度ガス等のガスの供給系についても可能な限り清浄化を図ることが要求されている。従来、これらの上記ガスの供給は、ガス充填容器を用いて行われ、通常ガス充填容器は繰り返し使用されている。従来の金属製のガス充填容器にあっては、容器内壁面から材料金属に起因する微粒子（以下、パーティクルという）が発生し、これが供給ガスに同伴されて不純物となることが懸念され、このパーティクルを低減化するための努力がなされている。そして、ガス充填容器でのパーティクル低減に関しては、ガス充填容器の内壁面の平滑化やフッ素樹脂などの樹脂をコーティングする方法が検討されている。ところで従来、ガス充填容器内のパーティクル数を計測したり、あるいはパーティクルとしてガス中に同伴される不純物（主に金属）を分析するための方法としては、ガス充填容器にパーティクルを含まないクリーンなガスを充填し、容器からガスを導出し、これをガス用パーティクルカウンタに直接導入してガス中のパーティクル数をカウントしたり、金属を溶解する溶液にバブリング等でパーティクルを捕捉して溶解し、その溶液をICP（誘導結合型高周波プラズマ）分析装置や、原子吸光分析装置に導入して分析を行う。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来方法によってガス充填容器内のパーティクルを分析しても、通常品とパーティクル防止加工を施したものととの有意の差が認められなかった。即ち、容器の内面粗度は通

常品で10～30μm程度であり、SEM（走査型電子顕微鏡）等で観察すると表面がいわゆるささくれだっている状態となっているのが判る。一方、機械研磨によって容器内面を鏡面に仕上げた容器は内面粗度が1μm程度で、SEMで観察しても研磨による引っ掻き傷は観察されるが、表面状態は通常容器に比較すると非常に良い。それにも関わらず、容器に充填したガス中のパーティクルを測定しても、容器表面積の差によるパージ効果の差（充填直後のみ）は観察されるものの、容器内面粗度の影響を直接評価することは非常に難しい。表1に通常容器相当品と、通常容器相当品にフッ素樹脂でコーティングを行いパーティクルが出にくくした容器に、フィルターを通してN<sub>2</sub>ガスを流し、パーティクルカウンタでガス中のパーティクル数（0.05μm以上のパーティクル）を計測した結果である。

【0004】

【表1】

容器	通常容器	コーティング容器
パーティクル (個/cf)	13	5

【0005】このように両容器ともパーティクルがほとんど測定されていないことが判る。また、ガス中に同伴したパーティクルを溶解した溶液の金属分析においては更に検出が困難であり、パーティクルに起因する金属分が検出されたというデータは無い。

【0006】一方、ガス充填容器内のパーティクルをパージするために従来は、ガス充填容器内にクリーンガスを15kg/cm<sup>2</sup>程度の圧力で充填し、放出するといった充圧パージを繰り返すことによって行っている。また配管については、クリーンなガスを配管に流し、配管をハンマリングすることにより、配管内のパーティクルを取り除いている。このように従来のパーティクルのパージ方法はパーティクルの除去に人手を要していた。また、ガス充填容器についてはパージ用ガスとして高圧ガスが必要であった。

【0007】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、表面状態の悪いものと良いものととの有意差がパーティクルの測定や金属分析の結果で現われるようなガス充填容器評価方法と、ガス充填容器内のパーティクル除去のためのパージ操作を無人で行うことのできる処理方法の提供を目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、ガス充填容器に周波数10kHz～1MHzの超音波を当て、該容器内のガスを容器外部に導出し、該ガス中の微粒子の数と金属分析との少なくとも一方を行い、該容器内の清浄度を評価することを特徴とするガス充填容器評価方法である。請求項2の発明は、ガス充填容器に周波数10kHz～1MHzの超音波を当てつつ、該容器中

の微粒子をガスとともに容器外部に排出することと特徴とするガス充填容器内の処理方法である。

【0009】

【作用】ガス充填容器に周波数10kHz～1MHzの超音波を当て、該容器内のガスを容器外部に導出すると、単に容器内の充圧ガスを排出する場合に比べ容器内のパーティクル排出が格段に良くなり、パーティクルカウンターを用いたパーティクル数の直接計測や金属分析などによってガス容器内のパーティクル存在度を正確に評価することができる。このようにガス充填容器に周波数10kHz～1MHzの超音波を当て、該容器内のガスを容器外部に導出すると、容器内のパーティクルを効率良く除去することができ、ガス充填容器のパーティクルバージを容易かつ確実に行うことができる。

【0010】

【実施例】以下、本発明を図面を参照して説明する。図1は、本発明に係るガス充填容器評価方法の概要を示すものであり、符号1はガス充填容器、2はN<sub>2</sub>ガス供給ライン、3は排出ガスライン、4は測定手段、5は超音波水槽である。ガス充填容器1内に供給されるN<sub>2</sub>ガスは、高性能のフィルタ、例えば濾過精度0.01μmのセラミックフィルタなどを用い、パーティクルの無いクリーンなガスを供給できるようになっている。排出ガスライン3に接続された測定手段4としては、ガス中のパーティクルの個数を直接計測することができるパーティクルカウンター又は金属分析を行うためのパーティクル捕集装置が用いられる。上記パーティクルカウンターは、レーザ光をガス中に照射して、ガス中の粒子にレーザ光を照射して発生する散乱光を捕捉し、その散乱光の強度によってパーティクルを計測する方式の装置が好適に用いられる。また、パーティクル捕集装置は、ガス中のパーティクルを溶解可能な硝酸水溶液、王水などの溶解液を収容したバブリング装置などが用いられ、排出ガスを溶解液中に通してバブリングし、含有するパーティクルを捕集、溶解できるようになっている。そして、金属分析を行う場合には、一定量のガスを通した溶解液中の金属成分を原子吸光分析装置などを用いて測定する。

【0011】超音波水槽5は、水槽内に入れたガス充填容器1の周囲から周波数10kHz～1MHzの超音波を照射することのできるものであればよいが、好ましくは、超音波の出力周波数を適宜に設定でき、またガス充填容器1の大きさに応じて適正な出力に調整可能なものが使用される。パーティクルを排出させるための適正な周波数は容器1の材質によって異なる場合があり、材質の違いに応じて適正な周波数の超音波を当てるのが望ましい。この周波数が上記範囲外であると、ガス充填容器1からのパーティクル排出促進効果が十分に得られず、パーティクルの分析結果が不正確となるおそれがある。

【0012】なお、図1に示す例では、水などの液体を

媒体として超音波をガス充填容器1に当てる方法を例示したが、ガス充填容器1に超音波を当てるための方法はこれに限らず、例えば、超音波振動子をガス充填容器1に取り付けたり、フレキシブルな帯状の超音波振動子をガス充填容器に巻き付け、ガス充填容器1を直接振動させる方法などがあり、ガス充填容器の大きさ、形状により適宜選択して用いられる。

【0013】図1に例示する方法によってガス充填容器1内のパーティクルの存在度を評価するには、ガス充填容器1を超音波水槽5内に入れ、この容器1の容器弁にガス供給ライン2を接続するとともに、容器弁のバージ出口を排出ガスライン3に接続する。ついで、ガス供給ライン2から容器1内のバージ管を経てクリーンなN<sub>2</sub>ガスを供給するとともに、超音波水槽5から所定周波数の超音波を放射してガス充填容器1に超音波を与える。ガス充填容器1内のパーティクルは、超音波振動により容器内壁を離れ、内部のガスに浮遊した状態となり、容器1内に供給されるN<sub>2</sub>ガスの流れに乗って容器から排出され、排出ガスライン3を経て測定手段4に達し、ここでパーティクルカウンターによって個数を直接計測されるか、金属分析用の捕集装置に捕集、溶解される。

【0014】このガス充填容器評価方法によれば、ガス充填容器1に周波数10kHz～1MHzの超音波を当て、該容器1内のガスを容器外部に導出することによって、単に容器内の充圧ガスを排出する場合に比べ容器内のパーティクル排出が格段に良くなり、パーティクルカウンターを用いたパーティクル数の直接計測や金属分析などによってガス容器内のパーティクル存在度を正確に評価することができる。

【0015】また、本発明に係るガス充填容器内の処理方法は、図1に示す構成のうち、測定手段4を省いて、ガス充填容器1内から排出ガスライン3を通して排出されるバージガスを直接排気する構成とすることによって実施される。即ち、ガス充填容器1を超音波水槽5内に入れ、この容器1の容器弁にガス供給ライン2を接続するとともに、容器弁のバージ出口を排出ガスライン3に接続する。ついでガス供給ライン2から容器1内のバージ管を経てクリーンなN<sub>2</sub>ガスを供給するとともに、超音波水槽5から所定周波数の超音波を放射してガス充填容器1に超音波を与える。これによりガス充填容器1内のパーティクルは、超音波振動により容器内壁を離れ、内部のガスに浮遊した状態となり、容器1内に供給されるN<sub>2</sub>ガスの流れに乗って容器から排出され、排出ガスライン3を通して排気される。

【0016】このガス充填容器内の処理方法によれば、容器1内のパーティクルを極めて効率良く除去することができるので、ガス充填操作における容器1内のパーティクル除去のためのバージ操作を短時間で確実に行うことができ、ガス充填操作の作業効率を向上させることが

来法ではかなりの手が必要であったパーティクル除去のためのバージ操作を無人で行うことが可能となり、ガス充填操作の作業効率を一層向上させることができる。

【0017】（実験例）通常容器相当品（75cc、SUS304製ガスボンベ）及びその内壁面にフッ素樹脂コーティングを施したコーティング容器のそれぞれのガス充填容器を用い、これらの容器を図1に示す分析系によってパーティクル個数と排出ガスの金属分析を行った。それぞれのガス充填容器を図1に示す通りに分析系に接続し、超音波水槽から45kHzの超音波を出力してガス充填容器を超音波振動させるとともに、ガス供給ラインを通して濾過精度0.01μmのセラミックフィルタで濾過したクリーンなN<sub>2</sub>ガスを供給し、パーティクルカウンターを用いて排出ガス中のパーティクル数を計測し、及び排出ガスを溶解液（硝酸水溶液）を通してバブリングしパーティクルを捕集、溶解し、この液を誘導結合型高周波プラズマ分析装置（日本ジャーレルアッシュ（株）製ICAP-575）で分析して金属成分を定量分析した。パーティクルカウンターとしては、日立電子エンジニアリング（株）社製エアダストモニターTS-5100を用いた。なお、N<sub>2</sub>ガスの流量は、パーティクル数測定時には2.8リットル/分、金属分析時には0.6リットル/分とした。図2に通常容器相当品とコーティング容器とのパーティクル個数の変動を示す。この図から明らかなように、超音波を当ててパーティクルの排出を促進させた場合には、通常容器相当品とコーティング容器とのバージガス中のパーティクル個数に有意差が確認できる。また、以下の表2に金属分析の結果を示す。

【0018】

【表2】

測定金属	通常容器相当品	コーティング容器
Al	<3	<3
Fe	20.9	3.5
Cr	<1	<1
Ni	21.0	0.5
Mn	<0.5	<0.5

単位：ppb(w/w)

【0019】表2の結果から分かるように、超音波を当

【0020】さらに、Al製のガス充填容器を用い、超音波の周波数を変動させ、その周波数と排出パーティクル個数との関係調べた。この結果を図3に示した。図3の結果より、ガス充填容器に加える超音波の周波数の違いにより、パーティクルの排出度合いが異なることが明らかとなった。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のガス充填容器評価方法によれば、ガス充填容器に周波数10kHz～1MHzの超音波を当て、該容器内のガスを容器外部に導出することによって、単に容器内の充圧ガスを排出する場合に比べ容器内のパーティクル排出が格段に良くなり、パーティクルカウンターを用いたパーティクル数の直接計測や金属分析などによってガス容器内のパーティクル存在度合を正確に評価することができる。また本発明に係るガス充填容器内の処理方法によれば、超音波を容器に当てつつ容器内のガスを容器外部に導出することによって、容器内のパーティクルを極めて効率良く除去することができるので、ガス充填操作における容器内のパーティクル除去のためのバージ操作を短時間で確実に行うことができ、ガス充填操作の作業効率を向上させることができる。また、この方法によれば、パーティクル除去のためのバージ操作において使用する充圧ガスの使用量を大幅に削減することができ、容器のバージ操作のコストを低減することができる。更にこの方法によれば、従来法ではかなりの手が必要であったパーティクル除去のためのバージ操作を無人で行うことが可能となり、ガス充填操作の作業効率を一層向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るガス充填容器評価方法を説明する概要図である。

【図2】本発明に係る実験例の結果として、通常容器相当品とコーティング容器とのバージガス中のパーティクル個数を示すグラフである。

【図3】本発明に係る実験例の結果として、周波数と排出パーティクル個数との関係を示すグラフである。

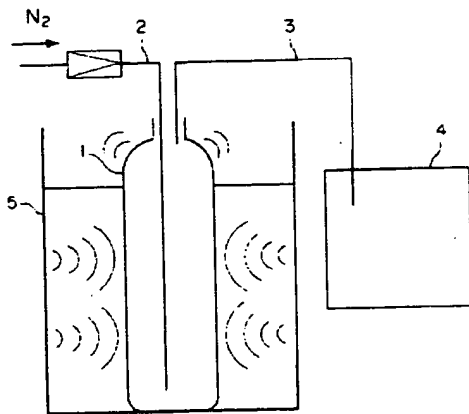
【符号の説明】

1……ガス充填容器、2……ガス供給ライン、3……排出ガスライン、4……測定手段、5……超音波水槽。

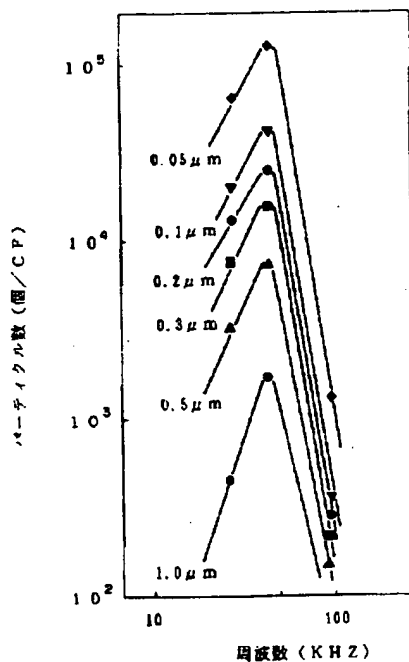
(5)

特開平7-134090

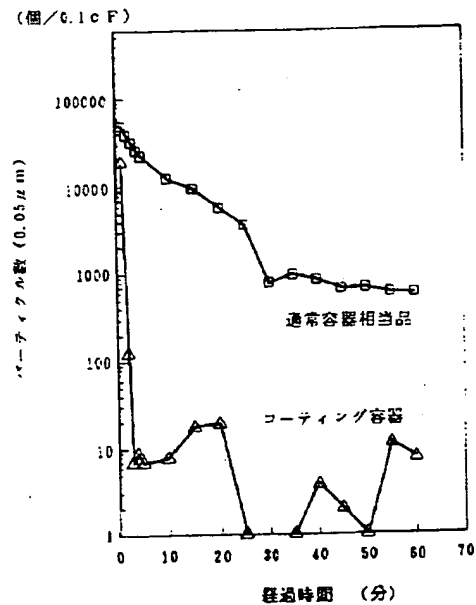
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 羽坂 智  
栃木県小山市大字横倉新田498 日本酸素  
株式会社小山事業所内

(72)発明者 高橋 康弘  
茨城県つくば市大久保10 日本酸素株式会  
社つくば研究所内  
(72)発明者 菊池 勉  
栃木県小山市大字横倉新田198 日本酸素  
株式会社小山事業所内

